

ANNA BLIM, LESZEK JARECKI

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN
Pracownia Fizyki Polimerów
ul. Świętokrzyska 21, 00-049 Warszawa
e-mail: ablim@ippt.gov.pl

Wpływ grzania strefowego na strukturę włókien PET i na dynamikę procesu przędzenia ze stanu stopionego

Cz. II. MODEL MATEMATYCZNY^{*)}

Streszczenie — Badania dynamicznej charakterystyki procesu formowania włókien PET ze stanu stopionego z grzaniem strefowym przeprowadzono metodą modelowania komputerowego z zastosowaniem matematycznego modelu stacjonarnego procesu przędzenia pojedynczego włókna z cieczy polimerowej, krystalizującej pod wpływem naprężenia rozciągającego. Układ czterech równań różniczkowych zwyczajnych pierwszego rzędu modelu rozwiązywano metodą Runge-Kutta przy użyciu standardowych procedur numerycznych.

Obliczono osiowe profile lokalnych prędkości $[V(z)]$, gradientu prędkości (dV/dz) , temperatury $[T(z)]$, naprężenia rozciągającego $[\Delta p(z)]$ i stopnia krystaliczności $[X(z)]$ formowanej strugi polimeru w odniesieniu do procesów z takimi samymi przedziałami temperatury strefy grzania, prędkości odbioru oraz z ustaloną grubością odbieranych włókien i graniczną liczbą lepkościową polimeru, jak w przypadku badanych uprzednio włókien PET opisanych w części I [9].

Obliczenia modelowe przewidują wystąpienie maksymalnej prędkości odbioru wynikającej z silnego wzrostu lepkości polimeru wskutek szybkiej krystalizacji orientowanej w warunkach większych prędkości odbioru. Prędkość maksymalna i związany z tym zakres niedostępnych dla procesu prędkości odbioru włókien zależą od temperatury strefy grzania (T_k). Obliczane osiowe profile prędkości ulegają silnej zmianie wskutek zastosowania grzania strefowego, a zakres rozciągania strugi, z maksimum osiowego gradientu prędkości, ulega znacznemu przesunięciu od filiiery do zakresu wewnątrz strefy grzejnej. Konsekwencją tego jest znaczne zmniejszenie przewidywanego przez model naprężenia odbioru włókien wskutek skrócenia odcinka włókna poruszającego się z prędkością odbioru.

Z obliczeń wnioskuje się, że wprowadzenie grzania strefowego o temperaturze przekraczającej o 30–40 °C temperaturę zeszklenia (T_g) prowadzi do wystąpienia rozwiązania z krystalizacją na linii formowania w warunkach małych prędkości odbioru, podobnej do krystalizacji w szybkim przędzeniu bez stosowania strefy grzejnej. Zmniejszenie prędkości odbioru włókna, odpowiadające przewidywanej krystalizacji następuje w wyniku powtórnego przechodzenia polimeru przez zakres temperatury krystalizacji. Krystalizacja strugi, wywołana szybką krystalizacją orientowaną pod wpływem teraz już dużego naprężenia rozciągającego jest przewidywana przez model na bardzo krótkim odcinku osi procesu i skorelowana z silnym wzrostem naprężenia rozciągającego oraz osiągnięciem poziomu prędkości odbioru.

Korelacja orientacji amorficznej obliczonej tuż przed punktem zestalenia się strugi z doświadczalnymi wartościami czynnika orientacji amorficznej badanych włókien PET świadczy o tym, że orientacja amorficzna odbieranych włókien jest ukształtowana przez naprężenie rozciągające w punkcie zestalenia. Porównanie określonej doświadczalnie orientacji amorficznej i stopnia krystaliczności badanych włókien z przewidywaniami modelowymi wskazują, że parametr krystalizacji orientowanej A zależy od temperatury polimeru. W badanym zakresie temperatury strefy grzania umiejscowionej pomiędzy T_g i temperaturą maksymalnej szybkości krystalizacji polimeru powinien on wzrastać ze wzrostem temperatury.

Słowa kluczowe: przędzenie, stan stopiony polimeru, grzanie strefowe, charakterystyka dynamiczna, równania modelowe, bifurkacja, poli(tereftalan etylenu), krystalizacja orientowana, ograniczenia prędkości odbioru, wyniki doświadczalne.

^{*)} Cz. I — por. [9].

EFFECTS OF ZONE HEATING ON PET FIBERS STRUCTURES AND DYNAMICS OF MELT SPINNING PROCESS. PART II. MATHEMATICAL MODEL

Summary — Dynamic characteristics of PET fibers melt spinning with online zone heating was studied by computer simulation using mathematical model of the process of stationary spinning of a single filament from polymer melt, with stress-induced crystallization. The system of four differential equations (first-order ones) of the model were solved applying Runge — Kutta method using standard numerical procedures (see Eqs. 1—4). The axial local velocity profiles $[V(z)]$, velocity gradient (dV/dz) , temperature $[T(z)]$, tensile stress $[\Delta p(z)]$ and crystallinity degree $[X(z)]$ of molten polymer were calculated for the processes with the same heating zone temperature ranges, take-up velocities, fixed fibers' diameters and limited viscosity number values as in case of PET fibers described in Part I [9] (Table 1, Fig. 5—14). Model calculations predict an occurring of maximum take-up velocity resulting from strong increase in polymer viscosity due to fast oriented crystallization at higher take-up velocities. The maximum velocity and, connected with it, the range of take-up velocity not available for the process depend on the heating zone temperature (T_K). Calculated axial velocity profiles strongly change because of zone heating and the range of melt stretching with the maximum velocity gradient undergoes considerable shift from the spinneret to the heating zone. It results in considerable decrease in the fiber take-up stress, predicted by model, due to shortening of the filament section moving with the final take-up velocity. On the basis of calculations we conclude that the introduction of zone heating of temperature higher 30—40 °C than glass transition temperature (T_g) leads to online crystallization of the melt at lower take-up velocities, similar to crystallization at high-speed spinning without heating zone. The decrease in take-up velocity, related to crystallization predicted, is a consequence of repeated polymer transition through crystallization temperature range. Melt stream crystallization, caused by fast oriented crystallization affected by high tensile stress is predicted in the model at very short section of the process line and is correlated with strong increase in tensile stress and reaching the take-up velocity level. The correlation of the calculated amorphous orientation just before the solidification point (Fig. 19) with experimental values of amorphous orientation factor for PET fibers investigated indicate that amorphous orientations of taken-up fibers is formed by tensile stress at solidification point. The comparison of experimentally determined amorphous orientation and crystallinity degree of the fibers tested with the model predictions (Fig. 17—19) shows that the oriented crystallization parameter A depends on the polymer temperature. In the investigated range of heating zone temperature between T_g and temperature of maximum crystallization rate parameter A should increase with increasing temperature.

Key words: spinning, polymer melt, zone heating, dynamic characteristics, model equations, bifurcation, poly(ethylene terephthalate), oriented crystallization, take-up velocity limitation, experimental results.

STAN OBECNY ZAGADNIENIA

Pierwsze patenty dotyczące formowania włókien poli(tereftalanu etylenu) (PET) ze stanu stopionego z zastosowaniem grzania strefowego w linii przędzenia miały wyeliminować stadium rozciągania surowych włókien i ograniczyć proces produkcyjny do jednego etapu [1—4]. Końcowa struktura włókien kształtuje się wówczas podczas przędzenia wzdłuż osi procesu. Literatura dotycząca wpływu modyfikacji termicznej linii przędzenia na kształtowanie się struktury włókien PET jest dość uboga. Istniejące nieliczne publikacje wskazują jednakże na silne efekty grzania strefowego odnoszące się do struktury i właściwości odbieranych włókien, polegające na znacznym wzroście orientacji amorficznej z równoczesnym zmniejszeniem szybkości formowania odpowiadającej powstawaniu krystalicznych włókien [5—8]. Wyniki systematycznego badania wpływu zastosowanej na osi przędzenia komory grzejnej z gorącym powietrzem na stopień krystaliczności, a także na krystaliczną i amorficzną orientację molekularną surowych włókien

PET w szerokim zakresie temperatury i prędkości odbioru przedstawiliśmy w Cz. I pracy [9].

W literaturze brakuje opracowań dotyczących efektów grzania strefowego występujących w dynamicznej charakterystyce procesu, tj. w kształtowaniu się profili prędkości, naprężeń, temperatury oraz struktury (krystaliczności, orientacji molekularnej) wzdłuż osi formowania — od punktu wypływu polimeru z filiiery do punktu odbioru włókien. Podjęta przez nas wcześniej próba modelowej analizy wpływu komory grzejnej w przędzeniu z fazy stopionej wskazuje na silne efekty tej modyfikacji termicznej na profile dynamiczne procesu i końcową strukturę produktu [10].

Autorzy pracy [7] w analizie osiowych profili naprężenia i temperatury w procesach przędzenia stopionego PET z zastosowaniem komory grzejnej z gorącym powietrzem bądź łaźni hydrodynamicznej posługiwali się równaniem bilansu sił zaproponowanym przez Ziabickiego [11] i równaniem bilansu energii cieplnej z uwzględnieniem ciepła krystalizacji. Brakuje tam jednak uwzględnienia silnych efektów reologicznych krystalizacji

zacji oraz znacznego przyspieszenia krystalizacji w warunkach naprężenia rozciągającego.

Hayashi i in. [8] na podstawie układu równań formowania z fazy stopionej obliczali końcowy stopień rozciągnięcia strugi polimeru w punkcie odbioru włókna, zakładając zależność lokalnej lepkości polimeru od lokalnej temperatury polimeru wzdłuż osi formowania. Zaniedbali oni przy tym uwzględnienia wpływu krystalizacji na lokalne właściwości reologiczne i temperaturę polimeru.

W niniejszej części naszej pracy podjęliśmy systematyczne modelowe badania dynamicznej charakterystyki procesu przedzenia z zastosowaniem komory grzejnej, w opisanych w Cz. I [9] warunkach formowania włókien PET. Modelowe obliczenia profili dynamicznych oparliśmy na matematycznym modelu opisującym stacjonarny proces formowania włókna ze stopionego polimeru krystalizującego. Zaadoptowaliśmy tu model sformułowany w postaci ogólnej w odniesieniu do procesów z różnymi strefami grzania i chłodzenia, uwzględniający krystalizację orientowaną i wpływ krystalizacji na lepkość polimeru [12–14]. W procesach z termiczną modyfikacją osi przedzenia, podobnie jak w procesach szybkiego przedzenia, znaczenia nabiera krystalizacja indukowana naprężeniem rozciągającym [11, 15–17]. Efekty reologiczne krystalizacji dominują nad wpływem ciepła krystalizacji na lepkość rozciąganego w procesie polimeru, silnie ograniczają jego płynność i prowadzą do bifurkacji rozwiązania [10].

MODEL MATEMATYCZNY

Zastosowany przez nas matematyczny model procesu uwzględnia równanie reologiczne obejmujące lepkość zależną od lokalnej temperatury i stopnia krystaliczności, równania równowagi sił i bilansu energii cieplnej oraz równania kinetyki krystalizacji orientowanej. Przyjmuje się przy tym założenie cienkiego włókna, co pozwala na zaniedbanie radialnych gradientów temperatury i prędkości. Model opisuje proces czterema różniczkowymi równaniami zwyczajnymi pierwszego rzędu odnoszącymi się do siły rozciągającej (F), średniej na przekroju poprzecznym temperatury (T), prędkości osiowej (V), oraz stopnia krystaliczności (X) w zależności od położenia na osi procesu. Wartości temperatury i prędkości powietrza w strefach chłodzenia i w obszarze strefy grzania są stałymi parametrami modelu. Poszczególne profile dynamiczne analizuje się na drodze numerycznego obliczania punkt po punkcie funkcji $F(z)$, $T(z)$, $V(z)$ i $X(z)$ na podstawie modelu matematycznego z odległością od filii, z , jako zmienną niezależną.

W modelowaniu procesów przedzenia ze stopionego PET przyjmuje się zwykle reologiczne równanie lepkiej cieczy newtonowskiej w jednoosiowym przepływie rozciągającym, prowadzące do następującego wyrażenia na osiowy gradient prędkości:

$$\frac{dV}{dz} = \frac{1}{3\eta(T, X)} \Delta p(z) \quad (1)$$

gdzie: $\eta(T, X)$ — lokalna lepkość ścinania polimeru zależna od lokalnej temperatury [$T(z)$] i stopnia krystaliczności [$X(z)$], $\Delta p(z)$ — lokalne naprężenie rozciągające.

W przypadku przedzenia ze stopionego PET efekty lepkościowe w równaniu reologicznym (1) mogą być zaniedbane [18], w szczególności w procesach z silnym wpływem krystalizacji na lepkość [12], który jest uwzględniony w tych obliczeniach.

Wyprowadzone na podstawie lokalnego równania bilansu pędu równanie opisujące osiowy gradient siły napinającej (F) równoważące siły bezwładności i oporu powietrza w punkcie z strugi, z uwzględnieniem siły grawitacji, ma następującą postać [10, 12]:

$$\frac{dF}{dz} = W \cdot \left(\frac{dV}{dz} - \frac{g}{V} \right) + \rho_s C_f V^2 \left(\frac{\pi W}{\rho V} \right)^{1/2} \quad (2)$$

gdzie: W — stały w czasie wydatek masy, C_f — współczynnik tarcia powierzchniowego włókno/powietrze, $\rho(z)$ i $\rho_s(z)$ — lokalne gęstości, odpowiednio, włókna i powietrza, g — przyspieszenie grawitacyjne.

Nie uwzględnia się przy tym sił napięcia powierzchniowego jako pomijalnie małych [19].

Z równania bilansu energii cieplnej na odcinku dz osi formowania, uwzględniającego konwekcyjną wymianę ciepła oraz lokalne ciepło krystalizacji, wynika wyrażenie na osiowy gradient temperatury [10, 12]:

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{2\alpha^*}{C_p} \left(\frac{\pi}{\rho V W} \right)^{1/2} [T - T_s(z)] + \frac{\Delta h}{C_p} \frac{dX}{dz} \quad (3)$$

gdzie: α^* — współczynnik wymiany ciepła struga/powietrze, $T_s(z)$ — lokalna temperatura powietrza, C_p — ciepło właściwe polimeru, Δh — ciepło krystalizacji na jednostkę masy.

Objętościowe ciepło lepkiego tarcia polimeru jest w przypadku cienkich włókien małe [10, 12] i zostało w wyrażeniu (3) zaniedbane.

Osiowy gradient krystaliczności wyraża się równaniem (4) wyprowadzonym na podstawie kinetycznego modelu krystalizacji Avramiego:

$$\frac{dX}{dz} = n(1-X) [-\ln(1-X)]^{1-1/n} \frac{K_{st}^{or}(T, \Delta p)}{V} \quad (4)$$

gdzie: n — wykładnik Avramiego, K_{st}^{or} — charakterystyka kinetyczna stacjonarnej krystalizacji orientowanej zależna od lokalnej temperatury [$T(z)$] i lokalnego naprężenia rozciągającego [$\Delta p(z)$], proporcjonalna do odwrotności połówkowego czasu krystalizacji [$K_{st}^{or} \sim 1/t_{1/2}(T, \Delta p)$].

Warunek zachowania masy strugi określa relację pomiędzy lokalną prędkością $V(z)$ i średnicą włókna $d(z)$ w postaci:

$$\rho(z)V(z) \frac{\pi d^2(z)}{4} = W = const \quad (5)$$

Naprężenie rozciągające $\Delta p(z)$ w równaniu reologicznym (1) można z warunku (5) wyrazić ogólnym wzorem:

$$\Delta p = \frac{4F}{\pi d^2} = \frac{\rho F V}{W} \quad (6)$$

Funkcja K_{st}^{or} we wzorze (4) jest założona w postaci iloczynu funkcji krystalizacji izotropowej (K_{st}), zależnej tylko od lokalnej temperatury $T(z)$, oraz funkcji wykładniczej kwadratu czynnika lokalnej orientacji amorficznej $\{\exp[Af_a^2(\Delta p)]\}$, zależnej od lokalnego naprężenia $\Delta p(z)$ i odpowiedzialnej za krystalizację orientowaną:

$$K_{st}^{or}(T, \Delta p) = K_{st}(T) \exp[Af_a^2(\Delta p)] \quad (7)$$

gdzie: A — współczynnik krystalizacji orientowanej charakteryzujący „efektywność” naprężenia rozciągającego w kinetyce krystalizacji.

W przypadku PET doświadczalnie wyznaczone wartości współczynnika A mieszczą się w przedziale 200—1000 [20, 21].

W modelu przyjęto gaussowską postać funkcji szybkości krystalizacji izotropowej w zakresie temperatury pomiędzy temperaturą zeszklenia (T_g) i równowagową temperaturą topnienia (T_m^0) oraz wartość zerową poza tym zakresem [22]:

$$K_{st}(T) = \begin{cases} K_{maks} \exp\left[-4 \ln 2 \frac{(T - T_{maks})^2}{D_{1/2}^2}\right] & T_g < T < T_m^0 \\ 0 & T \leq T_g, T \geq T_m^0 \end{cases} \quad (8)$$

gdzie: K_{maks} — maksymalna szybkość krystalizacji odpowiadająca temperaturze T_{maks} , $D_{1/2}$ — szerokość połowkowa funkcji $K_{st}(T)$.

Czynnik orientacji amorficznej (f_a) jest, ogólnie biorąc, nieliniową funkcją naprężenia rozciągającego Δp . Nieliniową zależność elastoptyczną $f_a(\Delta p)$ wprowadzono w pracy [23] w odniesieniu do układu łańcuchów niegaussowskich w postaci rozwinięcia w szereg względem Δp . W obliczeniach przyjęliśmy szereg z dokładnością do trzech wyrazów rozwinięcia:

$$f_a(\Delta p) = B_1 \Delta p + B_2 (\Delta p)^2 + B_3 (\Delta p)^3 \quad (9)$$

Współczynniki B_i występujące w szeregu (9) wyrażają się przez współczynnik liniowej elastoptyki ($C_{opt.}$) i dwójłomność idealnie zorientowanych łańcuchów w fazie amorficznej (Δn_a^0):

$$B_1 = \frac{C_{opt.}}{\Delta n_a^0}; \quad B_2 = -\frac{3}{7} \left(\frac{C_{opt.}}{\Delta n_a^0} \right)^2; \quad B_3 = -\frac{1}{7} \left(\frac{C_{opt.}}{\Delta n_a^0} \right)^3 \quad (10)$$

Lokalną lepkość polimeru krystalizującego na osi formowania $[\eta(T, X)]$ przyjęliśmy w postaci iloczynu lepkości zależnej wyłącznie od lokalnej temperatury $[\eta_T(T(z))]$ oraz funkcji $\eta_X[X(z)]$ odpowiedzialnej za efekty krystaliczności [10, 12]:

$$\eta(T, X) = \eta_T(T) \eta_X(X) \quad (11)$$

Część temperaturowa funkcji (11) jest wyrażona wzorem Arrheniusa:

$$\eta_T(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (12)$$

a efekty krystalizacji opisuje zależność empiryczna [24]:

$$\eta_X(X) = \frac{1}{(1 - X/X^*)^\alpha} \quad (13)$$

gdzie: X^* — krytyczny stopień krystaliczności mieszczący się w przedziale 0,01—0,1 i odpowiadający nieskończonemu wzrostowi lepkości w punkcie zestalenia w wyniku krystalizacji.

Wykładnik krytyczny α wynosi 1 w przypadku małych wartości ciężaru cząsteczkowego oraz 3,4 w odniesieniu do dużych jego wartości. W naszych obliczeniach przyjęliśmy $X^* = 0,1$ oraz $\alpha = 1$.

Założyliśmy również wartości gęstości i ciepła właściwego polimeru liniowo zależne od lokalnej temperatury bezwzględnej $T(z)$ [10, 12]:

$$\rho(z) = \rho_0 - \rho_1 [T(z) - 273] \quad (14a)$$

$$C_p(z) = C_{p0} + C_{p1} [T(z) - 273] \quad (14b)$$

Zależności współczynnika tarcia powierzchniowego strugi (C_f) i współczynnika wymiany ciepła (α^*) od prędkości $[V(z)]$ i średnicy $[d(z)]$ wyrażają wzory empiryczne [25—29]:

$$C_f(z) = 0,37 \left(\frac{V(z)d(z)}{v_S} \right)^{-0,61} \quad (15)$$

$$\alpha^*(z) = 0,42 \lambda_S v_S^{-1/3} d(z)^{-2/3} V(z)^{1/3} \left[1 + \left(\frac{8V_y}{V(z)} \right)^2 \right]^{1/6} \quad (16)$$

gdzie: λ_S , v_S — odpowiednio, współczynnik przewodnictwa cieplnego i kinetyczna lepkość powietrza, zależne od jego temperatury bezwzględnej (T_S) w strefie grzania lub chłodzenia; V_y — prędkość poprzecznego nadmuchu powietrza.

W przypadku suchego powietrza pod ciśnieniem atmosferycznym przyjęliśmy następujące wartości λ_S i v_S [10, 12]:

$$\lambda_S = 1,0385 \cdot 10^{-10} \frac{T_S^{3/2}}{T_S + 114} \left(\text{J cm}^{-1} \text{s}^{-1} \text{deg}^{-1} \right) \quad (17)$$

$$v_S = 4,1618 \cdot 10^{-5} \frac{T_S^{5/2}}{T_S + 114} \left(\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \right) \quad (18)$$

W rzeczywistych procesach formowania z fazy stopionej ustalone warunki brzegowe dotyczą stałej w czasie temperatury początkowej, oraz początkowej prędkości osiowej polimeru i zerowej krystaliczności w punkcie $z = 0$, tj.:

$$z = 0: \quad V = V_0 = \frac{4W}{\pi \rho_0 d_0^2} = \text{const}, \quad T = T_0, \quad X = 0 \quad (19)$$

a także stałej prędkości odbioru na końcu drogi formowania

$$z = L: \quad V = V_L = \text{const} \quad (20)$$

gdzie: d_0 — średnica otworu filiiery, ρ_0 — gęstość stopionego polimeru wypływającego z filiiery.

Stała prędkość wytłaczania (V_0) jest kontrolowana stałym w czasie wydatkiem masy (W), przy czym stopiony polimer o $X_0 = 0$ wypływa z filiiery w stałej temperaturze T_0 .

Brakuje jednak informacji o wartości siły napinającej strugę (F) w punktach granicznych na początku i na końcu drogi formowania — $z = 0$ i $z = L$. W przyjętej procedurze zakłada się wartość próbną siły początkowej

$$F(z=0) = F_0 \quad (21)$$

a następnie dostosowuje się ją, aby rozwiązanie prowadziło do wybranej prędkości odbioru, czyli $V(z=L) = V_L$.

W obliczeniach modelu z grzaniem strefowym przyjęliśmy trzy strefy z różnymi wartościami temperatury powietrza wzdłuż osi procesu. W strefie pierwszej polimer, po wypłynięciu z filii, jest chłodzony poprzecznym nadmuchem powietrza o prędkości $V_y = 40$ cm/s i temperaturze $T_S = 20$ °C. W strefie drugiej struga polimeru wchodzi w obszar komory grzejnej z gorącym powietrzem bez nadmuchu, o stałej w czasie temperaturze $T_K > T_g$. W strefie trzeciej, poniżej komory grzejnej, włókno jest chłodzone w powietrzu ($T_S = 20$ °C), bez nadmuchu ($V_y = 0$). Zestalone włókno odbiera się ze stałą w czasie prędkością odbioru V_L . Długość każdej ze stref wynosi 100 cm, a punkt odbioru mieści się w punkcie $z = L = 3 \cdot 100$ cm = 300 cm.

Obliczenia modelowe dotyczą warunków w jakich formowano włókna PET o zbadanej uprzednio krystaliczności oraz orientacji molekularnej — krystalicznej i amorficznej (por. Cz. I, [9]). Wydatek masy (W) określano na podstawie prędkości odbioru V_L badanych tam włókien oraz ich średnicy d_L i gęstości ρ_L ze wzoru:

$$W = \frac{\pi \cdot d_L^2}{4} \cdot \rho_L \cdot V_L \quad (22)$$

Wartości W wyznaczone w zależności od prędkości odbioru układają się wzdłuż prostej

$$W = C_W \cdot V_L \quad (23)$$

ze stałą $C_W = 4,1 \cdot 10^{-6}$ (g/s) · (m/min)⁻¹, co wskazuje, że w procesie przędzenia przyjęto wydatek masy prowadzący do stałej średnicy włókien w odniesieniu do wszystkich prędkości odbioru (tabela 1).

OBLICZENIA MODELOWE DYNAMIKI PROCESU

W przypadku niekrystalizujących faz stopionych, w modelowaniu przędzenia siła początkowa F_0 może być jednoznacznie zastępowana warunkiem na prędkość końcową, V_L , gdyż zależność między F_0 i V_L jest monotoniczna [10, 12—14]. Krystalizacja, a zwłaszcza szybka krystalizacja orientowana, wprowadza do układu równań procesu znaczny osiowy gradient krystaliczności, silnie nieliniowy ze względu na naprężenie rozciągające $\Delta p(z)$ i temperaturę $T(z)$ [por. równania (4) i (7)—(9)]. Krystalizacja, wpływając na lokalną lepkość polimeru oraz osiowy gradient prędkości, prowadzi do wystąpienia maksimum na wykresie zależności $V_L = f(F_0)$ w warunkach ustalonych wartości innych parametrów procesu i jest źródłem bifurkacji rozwiązań układu równań formowania [10, 14, 17].

Prędkość odbioru a siła początkowa

Rysunki 1 i 2 przedstawiają przykłady zależności $V_L = f(F_0)$ obliczonych z układu równań (1)—(4) na podstawie założenia danych materiałowych z tabeli 1 i odnoszących się do procesu bez komory grzejnej bądź z zastosowaniem komory o $T_K = 150$ °C. W obliczeniach

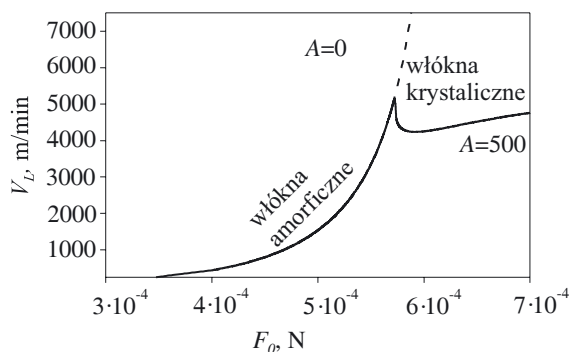
T a b e l a 1. Parametry modelowe formowania włókien ze stopionego PET z zastosowaniem komory grzejnej oraz dane materiałowe polimeru

T a b l e 1. Model parameters of hot-tube melt spinning of PET and material data of the polymer

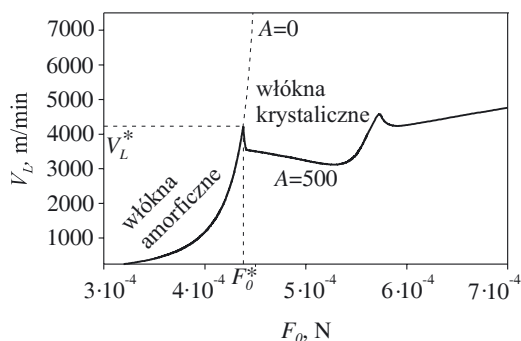
Parametr	Wartość	Znaczenie
d_0	0,03 cm	średnica otworu filii
T_0	573 K	temperatura początkowa stopionego polimeru
T_{s1}	293 K	temperatura powietrza w strefie I chłodzenia ($0 < z < 100$ cm)
V_{y1}	40 cm/s	prędkość poprzecznego nadmuchu powietrza w strefie I
$T_{s2} = T_K$	373—483 K	temperatura powietrza w komorze grzejnej, strefa II ($100 \leq z \leq 200$ cm)
V_{y2}	0	prędkość powietrza w strefie II, bez nadmuchu
T_{s3}	293 K	temperatura powietrza w strefie III ($200 < z < 300$ cm)
V_{y3}	0	prędkość powietrza w strefie III, bez nadmuchu
$z = L$	300 cm	punkt odbioru
V_L	2000—6000 m/min	prędkość odbioru
Dane materiałowe ^{*)}		
$\rho_0 = 1,356$ g/cm ³	$\rho_1 = 5,0 \cdot 10^{-4}$ g/(K · cm ³)	$C_{opt} = 5,0 \cdot 10^{-9}$ m ² /N
$C_{p0} = 1,26$ J/(K · g)	$C_{p1} = 2,51 \cdot 10^{-3}$ J/(K ² · g)	$\Delta n_a^0 = 0,275$
$\eta_0 = 0,0976$ [η] ^{5,2893} puazów	[η] = 0,63 dl/g	$\Delta h = 1,237 \cdot 10^2$ J/g
$E_a/k = 6923,7$ K	$T_g = 343$ K	$n = 2^{**})$
$K_{maks} = 0,016$ s ⁻¹	$T_{maks} = 463$ K	$A = 0, 250, 500$
$D_{1/2} = 32,0^\circ$	$T_m^0 = 553$ K	

^{*)} Znaczenia symboli — por. tekst.

^{***)} Wykładnik Avramiego n był określony doświadczalnie przez Bragato i Gianotti [30] z pomiarów kinetyki krystalizacji amorficznych włókien PET z różnymi czynnikami orientacji amorficznej f_a . Maleje on od wartości $n = 4$ w przypadku małych wartości ($f_a < 0,13$), do $n = 2$ w odniesieniu do wartości większych ($f_a > 0,18$). W omawianych tu obliczeniach przyjęliśmy $n = 2$ na podstawie wyników pomiarów czynnika f_a badanych włókien krystalicznych w Cz. I [9] ($f_a > 0,4$).



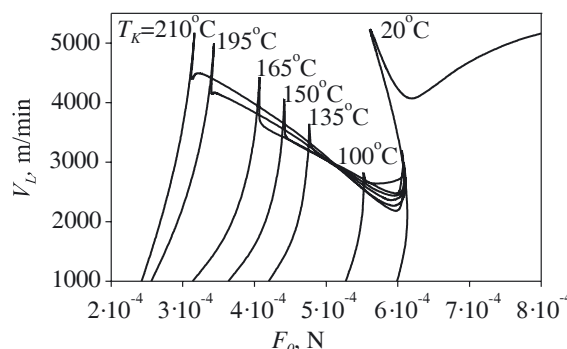
Rys. 1. Zależność prędkości odbioru (V_L) od siły początkowej (F_0) obliczona z układu równań (1)–(4) w przypadku procesu bez grzania strefowego, $T_K = 20\text{ }^\circ\text{C}$. Linia ciągła — $A = 500$, linia przerywana — $A = 0$; wydatek masy stały $W = 0,02\text{ g/s}$



Rys. 2. Zależność prędkości odbioru (V_L) od siły początkowej (F_0), obliczona z układu równań (1)–(4) w przypadku procesu z komorą grzejącą, $T_K = 150\text{ }^\circ\text{C}$. Linia ciągła — $A = 500$, linia przerywana — $A = 0$; wydatek masy stały $W = 0,02\text{ g/s}$

przyjęliśmy wartości parametru krystalizacji orientowanej $A = 0$ albo $A = 500$ oraz stały wydatek masy $W = 0,02\text{ g/s}$. W przypadku $A = 0$ (bez krystalizacji orientowanej) prędkość V_L rośnie do nieskończoności ze wzrostem F_0 (odcinek linii przerywanej). Krystalizacja orientowana ($A = 500$) prowadzi do ograniczenia prędkości odbioru i pojawienia się jej maksimum (V_L^*) odpowiadającego krytycznej wartości siły początkowej (F_0^*); stopień krystaliczności włókien odbieranych w tych warunkach wynosi ok. 1 %, a w razie niewielkiego przekroczenia wartości F_0^* obliczenia przewidują wzrost krystaliczności X_L do poziomu maksymalnego, w obliczeniach przyjętego jako 35 %. Jak wynika z obliczeń, w zakresie $F_0 < F_0^*$ należy się spodziewać otrzymywania włókien wyłącznie amorficznych, a w zakresie $F_0 \geq F_0^*$ — włókien krystalicznych.

Obliczenia modelowe przewidują też, że zastosowanie komory z gorącym powietrzem na drodze przewodzenia prowadzi do przesunięcia siły krytycznej F_0^* do znacznie mniejszych wartości oraz do znacznego spadku maksymalnej prędkości V_L^* (por. rys. 1 i 2). Stosowanie komory powoduje więc powstawanie włókien krystalicznych w zakresie mniejszych wartości początkowego gradientu prędkości, dla którego w procesach bez grzania strefowego przewidywane są wyłącznie włókna amorficzne.



Rys. 3. Zależność prędkości odbioru (V_L) od siły początkowej (F_0) obliczona z układu równań (1)–(4) przędzenia PET w różnej temperaturze komory (T_K); $A = 500$, wydanie masy $W = 4,1 \cdot 10^{-6} \cdot V_L$

Fig. 3. Take-up velocity (V_L) versus initial force (F_0) computed from the system of equations (1)–(4) for PET spinning at various chamber temperature (T_K). $A = 500$, mass output $W = 4,1 \cdot 10^{-6} \cdot V_L$

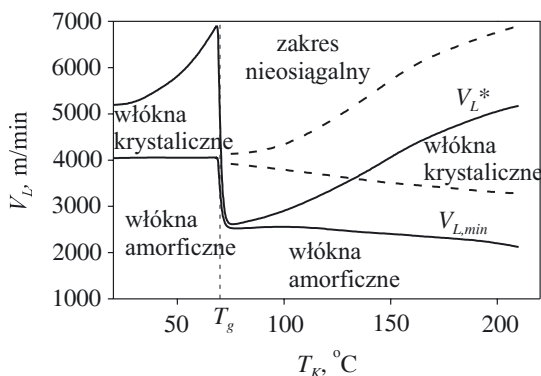
W odniesieniu do procesów przewodzenia z ustaloną grubością włókien odbieranych w warunkach różnej szybkości formowania uwzględniliśmy wydanie masy W proporcjonalny do prędkości odbioru V_L (wzór 23). Rysunek 3 ilustruje zależności V_L od F_0 odnoszące się do takiego właśnie wydatku masy z założeniem $A = 500$, w warunkach różnych wartości temperatury T_K w zakresie od $100\text{ }^\circ\text{C}$ do $210\text{ }^\circ\text{C}$ oraz do procesu bez grzania strefowego ($20\text{ }^\circ\text{C}$). Temperaturę komory dobierano w obliczeniach tak, aby odpowiadała zastosowanej w przewodzeniu włókien, których strukturę badano w Części I [9]. Nachylenie pików charakterystyk przedstawionych na rys. 3 w stosunku do pików z rys. 1 i 2 (stała wartość W) jest konsekwencją wydatku W zależnego od V_L .

Rysunek 3 ilustruje najsilniejsze obniżenie maksimum V_L^* w stosunku do procesu bez komory ($T_K = 20\text{ }^\circ\text{C}$) w odniesieniu do najniższej zastosowanej temperatury komory $T_K = 100\text{ }^\circ\text{C}$. W przypadku wyższych wartości temperatury T_K obniżenie to jest znacznie mniejsze, gdyż V_L^* wzrasta ze wzrostem T_K . Przewiduje się przy tym przesunięcie V_L^* w kierunku mniejszych wartości siły początkowej F_0 . Bardzo wąskie maksima charakterystyk $V_L = f(F_0)$ na rys. 3 wynikają z silnego ograniczenia płynności polimeru wskutek szybkiej krystalizacji orientowanej.

W przedziale bardzo dużych wartości F_0 z założeniem $T_K > T_g$, kiedy to wykresy, praktycznie biorąc, nakładają się w odniesieniu do wszystkich wartości temperatury, pojawia się drugie maksimum V_L (rys. 2 i 3). Warunek początkowy z tak dużymi siłami nie ma jednak sensu fizycznego, ponieważ mogą zostać zrealizowane rozwiązania z mniejszymi wartościami naprężenia rozciągającego.

Przedstawione na rys. 3 zależności V_L od F_0 wskazują na występowanie trzech charakterystycznych zakresów prędkości przędzenia. Mianowicie, w zakresie niewielkich wartości prędkości odbioru ($V_L < V_{L,min}$), obliczenia modelowe przewidują powstawanie włókien wyłącznie amorficznych. Po przekroczeniu prędkości maksymalnej ($V_L > V_L^*$) występuje prędkość nieosiągalna dla procesu przędzenia. Pomędzy tymi zakresami, w warunkach prędkości odbioru $V_{L,min} < V_L < V_L^*$, model przewiduje otrzymywanie włókien krystalicznych.

Omawiane zakresy silnie zależą od temperatury komory, co przedstawia rys. 4 w postaci diagramu w przestrzeni V_L-T_K . Linie ciągłe wyznaczają te zakresy w odniesieniu do parametru krystalizacji orientowanej $A = 500$, przerywane zaś — $A = 250$. Diagram uwzględnia także, w przypadku $A = 500$, wartości temperatury komory niższe od temperatury zeszklenia T_g .



Rys. 4. Diagram w przestrzeni V_L-T_K z przewidywanymi zakresami powstawania włókien amorficznych lub krystalicznych oraz z zakresem nieosiągalnym dla przędzenia włókien PET; linie ciągłe: $A = 500$, linie przerywane: $A = 250$

Fig. 4. Diagram in $V_L - T_K$ space with predicted ranges of formation of amorphous or crystalline fibers and that unattainable for PET fibers spinning. Solid lines — $A = 500$, dashed lines — $A = 250$

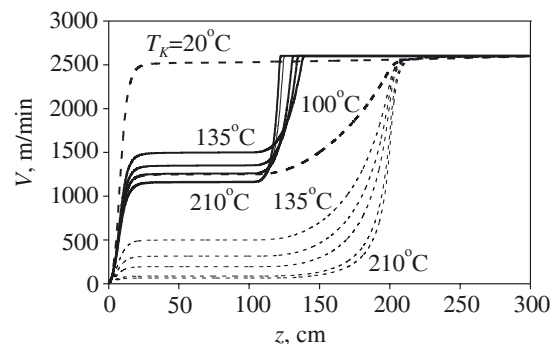
Rysunek 4 wskazuje, że komora grzejna o temperaturze $T_K > T_g$ powoduje zmniejszenie prędkości przędzenia prowadzącej do otrzymywania włókien krystalicznych. Gdy $A = 500$, przewidywany zakres powstawania włókien krystalicznych jest przesunięty w kierunku większej V_L , a wyższa temperatura komory poszerza zakres dostępnych prędkości formowania w kierunku większych jej wartości.

Osiowe profile procesu przędzenia

Rozwiązanie układu równań przędzenia ze stopionego PET przedstawiają kolejne rysunki w postaci osiowych profili szybkości, temperatury, stopnia krystaliczności i naprężenia rozciągającego, w odniesieniu do różnych wartości temperatury komory w zakresie 100—210 °C oraz — w przypadku procesu bez grzania — w funkcji zmiennej osiowej z . Wyniki obliczeń dotyczą konwencjonalnej prędkości odbioru $V_L = 2600$ m/min oraz prędkości 4800 m/min z zakresu szybkiego przędzenia. Grubość odbieranych włókien wynosi 2,5 dtex/włókno, a wartość $A = 500$.

Prędkość odbioru 2600 m/min

Osiowy profil prędkości polimeru $V(z)$ przedstawiony na rys. 5 (prędkość odbioru 2600 m/min) wyraźnie zmienia swój charakter w przypadku rozwiązań z krystalizacją indukowaną stosowaniem grzania strefowego. W przypadku procesu bez grzania strefowego ($T_K = 20$ °C) model przewiduje dla tej prędkości odbioru wyłącznie rozwiązanie bez krystalizacji, ze stromym profilem $V(z)$ w pobliżu filiiery. Przyjęcie temperatury $T_K = 100$ °C, przekraczającej T_g polimeru o ok. 30 °C prowadzi w warunkach tej prędkości odbioru również do jednego rozwiązania przewidującego włókna amorficzne



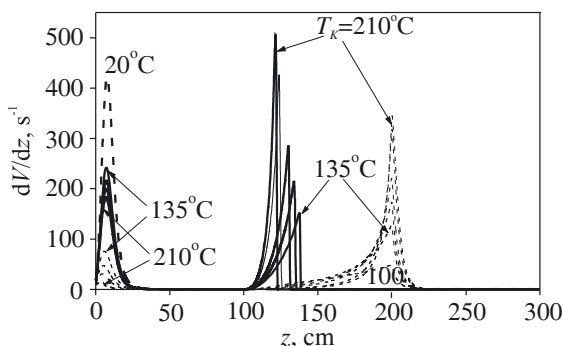
Rys. 5. Osiowe profile prędkości $[V(z)]$ w przypadku różnych wartości temperatury komory (T_K) i stałej prędkości odbioru 2600 m/min. Linie przerywane — rozwiązania amorficzne, linie ciągłe — rozwiązania z krystalizacją; $A = 500$

Fig. 5. Axial velocity profiles $[V(z)]$ for various chamber temperatures (T_K) and constant take-up velocity 2600 m/min. Dashed lines — amorphous solutions, solid lines — crystallization solutions; $A = 500$

(zwanego w dalszym tekście rozwiązaniem amorficznym), ale ze znaczną modyfikacją profilu $V(z)$. Wzrost prędkości polimeru następuje przy filierze do około 1/2 wartości V_L , a następnie łagodnie w całym obszarze komory aż do osiągnięcia końcowej prędkości odbioru. Badania struktury włókien opisane w Cz. I [9] potwierdzają amorficzność włókien otrzymanych w takich warunkach.

Bifurkacja rozwiązania w warunkach tej prędkości odbioru występuje w przypadku wartości temperatury komory $T_K \geq 135^\circ\text{C}$ i poza rozwiązaniem amorficznym wskazuje na rozwiązanie z krystalizacją.

Oba te rozwiązania prowadzą do takiej samej prędkości odbioru, ale z bardzo różniącymi się osiowymi profilami prędkości $[V(z)]$. Profile amorficzne wykazują nieznaczny wzrost prędkości tuż za filierą, a silny wzrost $V(z)$ do poziomu prędkości odbioru jest przewidywany w końcowej części komory, natomiast profile prędkości w przypadku rozwiązania z krystalizacją charakteryzują się kilkakrotnie większym wzrostem prędkości w wąskim obszarze przy filierze, ustaleniem się prędkości na poziomie pośrednim, a następnie równie silnym wzrostem do uzyskania prędkości odbioru na początku komory. Wyższa temperatura komory (210°C) powoduje ograniczenie prędkości przejściowej przed komorą, ale mimo to obliczenia przewidują wcześniejsze osiągnięcie V_L . Te duże różnice w profilach prędkości rozwiązań z krystalizacją i amorficznych (rys. 5, odpowiednio linie ciągłe i przerywane) mogą stabilizować proces z jednym wybranym rozwiązaniem. Doświadczalne badania struktury wskazują, iż wybierane jest rozwiązanie z krystalizacją.

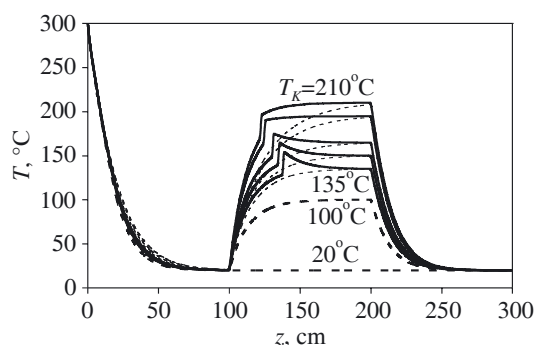


Rys. 6. Osiowe profile gradientu prędkości (dV/dz) w przypadku różnych wartości temperatury komory (T_K) i stałej prędkości odbioru 2600 m/min. Linie przerywane — rozwiązania amorficzne, linie ciągłe — rozwiązania z krystalizacją; $A = 500$

Opisane zmiany prędkości znajdują odzwierciedlenie w przedstawionych na rys. 6 profilach gradientu prędkości, które wskazują zakresy, gdzie polimer podlega efektywnemu rozciąganiu. W warunkach zastosowania komory grzejnej, w odniesieniu do obu rozwiązań — amorficznego i z krystalizacją, występują dwa obszary znacznych gradientów prędkości — jeden przy filierze, a drugi wewnątrz komory. Wyższa temperatura komory prowadzi do ograniczenia prędkości rozciągania strugi

w przedziale pierwszego maksimum, przy filierze, na korzyść rozciągania wewnątrz komory. W przypadku procesu bez grzania strefowego ($T_K = 20^\circ\text{C}$) występuje tylko jeden obszar rozciągania stopionego polimeru — przy filierze.

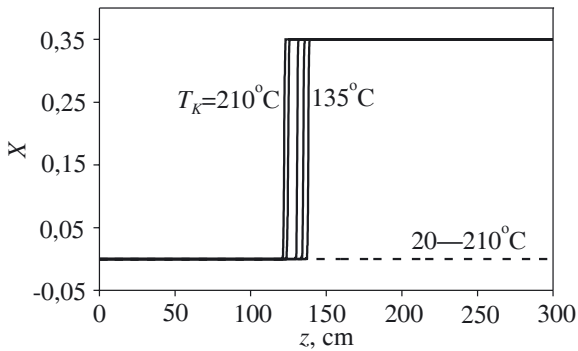
W rozwiązaniu z krystalizacją obserwuje się na początku komory grzejnej silny wzrost gradientu prędkości, w połączeniu z gwałtownym jego spadkiem wskutek zestalenia się polimeru w wyniku krystalizacji — tym wcześniejszym im wyższa jest temperatura komory. Rozwiązania amorficzne przewidują maksimum szybkości rozciągania w przybliżeniu w takim samym punkcie drogi formowania, niezależnie od wartości T_K . Zastosowanie komory grzejnej prowadzi więc w przypadkach obu rozwiązań do znacznego przesunięcia zakresu efektywnego formowania strugi polimeru z obszaru przy filierze do wnętrza komory grzejnej; skutkiem tego zjawiska powinno być ograniczenie siły oporu powietrza w punkcie odbioru włókna.



Rys. 7. Osiowe profile lokalnej temperatury $[T(z)]$ w przypadku różnych wartości temperatury komory (T_K) i stałej prędkości odbioru 2600 m/min. Linie przerywane — rozwiązania amorficzne, linie ciągłe — rozwiązania z krystalizacją; $A = 500$

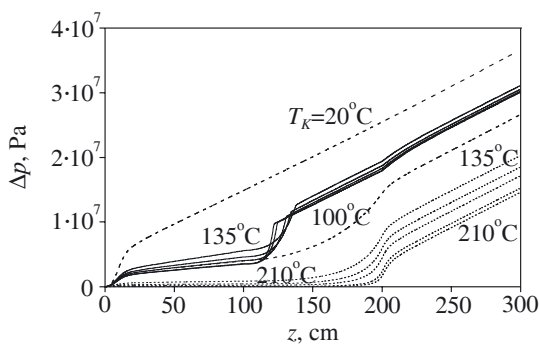
Fig. 7. Axial local temperature profiles $[T(z)]$ for various chamber temperatures (T_K) and constant take-up velocity 2600 m/min. Dashed lines — amorphous solutions, solid lines — crystallization solutions; $A = 500$

Rysunek 7 przedstawia profile temperatury $[T(z)]$ obliczone w odniesieniu do różnych wartości temperatury komory (T_K) i porównanie z profilem temperatury ilustrującym proces bez grzania strefowego (20°C) w przypadku konwencjonalnej prędkości odbioru wynoszącej 2600 m/min. W obszarze przed komorą, profile $T(z)$ w rozwiązaniach amorficznych i z krystalizacją są zbliżone dla wszystkich wartości T_K . Wewnątrz komory rozwiązania amorficzne przewidują monotoniczny wzrost $T(z)$ do poziomu temperatury T_K , natomiast profile rozwiązań z krystalizacją charakteryzują się tu lokalnym skokiem temperatury o ok. 20–30 $^\circ\text{C}$ wskutek ciepła krystalizacji. Wyższe wartości T_K powodują wcześniejsze wystąpienie pików krystalizacji.



Rys. 8. Osiowe profile stopnia krystaliczności $[X(z)]$ w przypadku różnych wartości temperatury komory (T_K) i stałej prędkości odbioru 2600 m/min. Linie przerywane — rozwiązania amorficzne, linie ciągłe — rozwiązania z krystalizacją; $A = 500$

Fig. 8. Axial crystallinity degree profiles $[X(z)]$ for various chamber temperatures (T_K) and constant take-up velocity 2600 m/min. Dashed lines — amorphous solutions, solid lines — crystallization solutions; $A = 500$



Rys. 9. Osiowe profile naprężenia $[\Delta p(z)]$ w różnej temperaturze komory (T_K) w przypadku prędkości odbioru 2600 m/min. Linie przerywane — rozwiązania amorficzne, linie ciągłe — rozwiązania z krystalizacją; $A = 500$

Fig. 9. Axial tensile stress profiles $[\Delta p(z)]$ for various chamber temperatures (T_K) and constant take-up velocity 2600 m/min. Dashed lines — amorphous solutions, solid lines — crystallization solutions; $A = 500$

Z obliczeń wynika, że wyższa temperatura komory prowadzi do wcześniejszej krystalizacji, na co wskazują profile stopnia krystaliczności przedstawione na rys. 8. Zlokalizowany w bardzo wąskim, kilkucentymetrowym zakresie drogi formowania wzrost wartości X od zera do poziomu maksymalnego znajduje swoje silne odzwierciedlenie w profilach prędkości i omówionym dalej profilu naprężenia (rys. 9).

Położenia odcinków stromego wzrostu temperatury są skorelowane z punktami osiągnięcia przez strugę na profilach $V(z)$ poziomu prędkości odbioru dla rozwiązań z krystalizacją, oraz ustalenia się końcowej grubości włókna. Odpowiada to zestaleniu się strugi polimeru w wyniku krystalizacji. Zestalenie się włókna w przypadku rozwiązań amorficznych następuje na drodze wzros-

tu lepkości wskutek schłodzenia do temperatury zeszklenia.

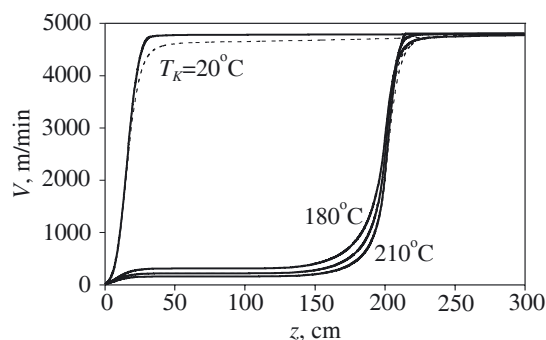
Rozwiązanie odnoszące się do dynamicznej charakterystyki procesu w przypadku prędkości odbioru $V_L = 2600$ m/min przedstawia rys. 9 w postaci osiowych profili naprężenia rozciągającego $[\Delta p(z)]$, por. równanie (6), obliczonych w odniesieniu do różnych wartości temperatury komory oraz do procesu bez grzania strefowego ($T_K = 20$ °C). Profile te wskazują na znaczny wzrost naprężenia w obszarach, gdzie występuje efektywne rozciąganie strugi. Wynika to ze zwiększania reologicznych sił lepkości, w szczególności podczas krystalizacji, oraz siły bezwładności towarzyszącej przyspieszeniu polimeru. Odcinki stromego wzrostu naprężenia widoczne na profilach $\Delta p(z)$ w rozwiązaniu z krystalizacją (linie ciągłe) są skorelowane z wystąpieniem krystalizacji polimeru. Na tych odcinkach, gdzie następuje krystalizacja, naprężenie silnie wzrasta do punktu odpowiadającego ustaleniu się prędkości na poziomie prędkości końcowej, V_L , grubości końcowej włókna, oraz krystaliczności. Punkt ten wyznaczony jest przez szybką krystalizację orientowaną i określa punkt zestalenia się strugi we włókno.

Profile $\Delta p(z)$ na rys. 9 wskazują, że naprężenie rozciągające w punkcie zestalenia jest większe w niższej temperaturze komory. Wskazuje na to fakt, że krystalizacja strugi jest przewidywana w warunkach określonego naprężenia krytycznego rosnącego z obniżaniem wartości T_K . Prawdopodobnie spadkowi T_K towarzyszy ograniczenie szybkości krystalizacji, które jest skompensowane szybszą krystalizacją orientowaną pod wpływem większego naprężenia (orientacji). Skutkiem takiej zależności kinetycznej charakterystyki krystalizacji polimerów od temperatury i naprężenia może być wyższy stopień orientacji amorficznych włókien otrzymywanych w niższej temperaturze komory. Po zestaleniu się strugi i osiągnięciu poziomu prędkości końcowej, na profilach $\Delta p(z)$ następuje liniowy wzrost naprężenia równoważący się oporu powietrza.

W rozwiązaniach z krystalizacją, poza efektami temperaturowymi występuje wpływ lepkości na krystalizację. Przewidywany gwałtowniejszy wzrost naprężenia w wyższej temperaturze T_K wynika z szybszego wzrostu lepkości polimeru wskutek przyspieszenia krystalizacji w tych warunkach. Wszystkie profile naprężenia otrzymane z założeniem komory grzejnej leżą poniżej profilu przewidzianego dla procesu bez grzania ($T_K = 20$ °C na rys. 9).

Prędkość odbioru 4800 m/min

W warunkach prędkości odbioru $V_L = 4800$ m/min, tj. w zakresie szybkiego przedzenia, różnice pomiędzy profilami otrzymanymi z rozwiązania amorficznego i z krystalizacją są niewielkie, a profile prawie się ze sobą pokrywają. Jest to konsekwencją niewielkiej różnicy pomiędzy siłami początkowymi F_0 prowadzącymi do rozwiązania amorficznego i rozwiązania z krystalizacją



Rys. 10. Osiowe profile prędkości $[V(z)]$ w przypadku różnych wartości temperatury komory (T_K) i stałej prędkości odbioru 4800 m/min. Linie przerywane — rozwiązania amorficzne, linie ciągłe — rozwiązania z krystalizacją; $A = 500$

Fig. 10. Axial velocity profiles $[V(z)]$ for various chamber temperatures (T_K) and constant take-up velocity 4800 m/min. Dashed lines — amorphous solutions, solid lines — crystallization solutions; $A = 500$

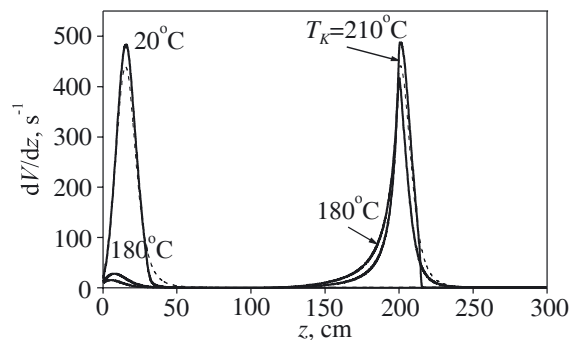
w zakresie dużych prędkości odbioru, bliskich prędkości maksymalnej, V_L^* (rys. 3).

Ze względu na występowanie niedostępnego zakresu prędkości odbioru i temperatury komory na diagramie T_K — V_L (rys. 4), analizie modelowej poddaliśmy w warunkach prędkości odbioru wynoszącej 4800 m/min procesy z wartościami $T_K = 180, 195$ i 210 °C oraz proces bez grzania strefowego ($T_K = 20$ °C). Tak wysokie wartości temperatury komory leżą w pobliżu temperatury maksymalnej szybkości krystalizacji PET, natomiast rozwiązania z $T_K < 180$ °C mieszczą się w przedziale warunków niedostępnych dla opisywanego procesu prowadzonego z tak dużą prędkością odbioru i parametrem $A = 500$.

Gdy prędkość odbioru wynosi 4800 m/min bifurkacja rozwiązań występuje zarówno w procesach z grzaniem strefowym, jak i bez komory grzejnej.

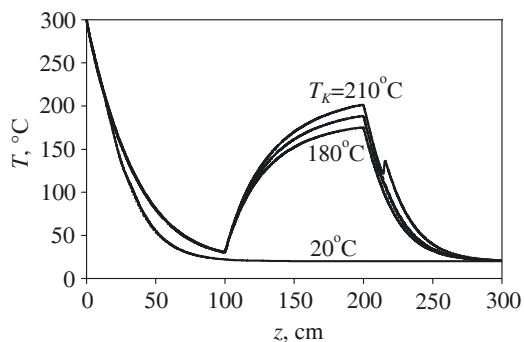
Przedstawione na rys. 10 obliczone profile prędkości w odniesieniu do procesu szybkiego przedzenia bez grzania strefowego ($T_K = 20$ °C) dla rozwiązania zarówno amorficznego, jak i z krystalizacją, są analogiczne jak w przypadku konwencjonalnej szybkości przedzenia — 2600 m/min (por. rys. 5). Prędkość polimeru wzrasta w wąskim obszarze poniżej filii, aż do osiągnięcia prędkości odbioru 4800 m/min.

Profile prędkości obliczone w odniesieniu do procesów z zastosowaniem komory grzejnej — amorficzne i z krystalizacją — są w kształcie zbliżone do profili rozwiązań amorficznych w przypadku $V_L = 2600$ m/min. Nie występuje też tak wyraźne ich zróżnicowanie jak w przypadku tej konwencjonalnej prędkości odbioru. Profile amorficzne i z krystalizacją, po nieznacznym, o ok. 150—200 m/min, wzroście prędkości na początku drogi procesu oraz po długim odcinku stabilności, a następnym silnym zwiększeniu V w końcowej części strefy grzania, osiągają — nieco poniżej punktu wyjścia z komory — założoną prędkość odbioru.



Rys. 11. Osiowe profile gradientu prędkości (dV/dz) w przypadku różnych wartości temperatury komory (T_K) i stałej prędkości odbioru 4800 m/min. Linie przerywane — rozwiązania amorficzne, linie ciągłe — rozwiązania z krystalizacją; $A = 500$

Fig. 11. Axial velocity gradient profiles (dV/dz) for various chamber temperatures (T_K) and constant take-up velocity 4800 m/min. Dashed lines — amorphous solutions, solid lines — crystallization solutions; $A = 500$



Rys. 12. Osiowe profile lokalnej temperatury $[T(z)]$ w przypadku różnych wartości temperatury komory (T_K) i stałej prędkości odbioru 4800 m/min. Linie przerywane — rozwiązania amorficzne, linie ciągłe — rozwiązania z krystalizacją; $A = 500$

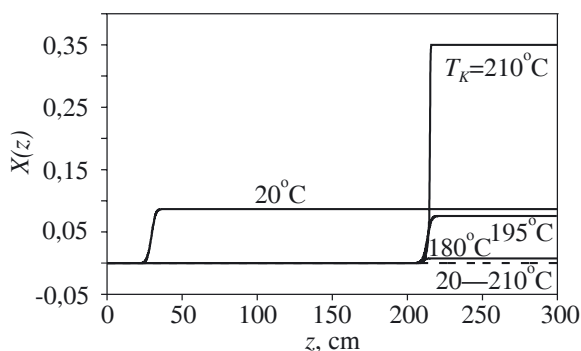
Fig. 12. Axial local temperature profiles $[T(z)]$ for various chamber temperatures (T_K) and constant take-up velocity 4800 m/min. Dashed lines — amorphous solutions, solid lines — crystallization solutions; $A = 500$

Zestalenie się strugi polimeru w przypadku stosowania komory grzejnej z tak wysokimi wartościami temperatury w procesie szybkiego przedzenia następuje po opuszczeniu komory — w przypadku zarówno rozwiązania z krystalizacją, jak i rozwiązania amorficznego. Jest to widoczne na rys. 11 obrazującym profile gradientu prędkości, przybierającej wartości zerowe w odległości 15—30 cm poniżej wyjścia z komory.

Zmiana prędkości odbioru włókien z konwencjonalnej na szybkie przedzenie prowadzi w przypadku rozwiązań z krystalizacją do przesunięcia maksymalnej szybkości rozciągania polimeru z początku komory na jej koniec (por. rys. 6 i 11, linie ciągłe).

W warunkach szybkości przedzenia wynoszącej 4800 m/min ciepło krystalizacji prowadzi do wystąpienia pi-

ku na obliczanych profilach temperatury jedynie w przypadku $T_K = 210^\circ\text{C}$ (rys. 12). Położenie tego pikę poniżej komory świadczy o fakcie, że krystalizacja następuje po opuszczeniu komory przez formowaną strugę. W przypadku niższych wartości temperatury T_K i założonej wartości parametru krystalizacji orientowanej $A = 500$, pik krystalizacji nie ujawnia się, ponieważ przewidywany w obliczeniach postęp krystalizacji, reprezentowany przez profile $X(z)$ (rys. 13) jest niewielki.



Rys. 13. Osiove profile stopnia krystaliczności $[X(z)]$ wyznaczone w przypadku różnych wartości temperatury komory (T_K) z zakresu $20\text{--}210^\circ\text{C}$ i stałej prędkości odbioru 4800 m/min . Linia przerywana — rozwiązania amorficzne, linie ciągłe — rozwiązania z krystalizacją; $A = 500$

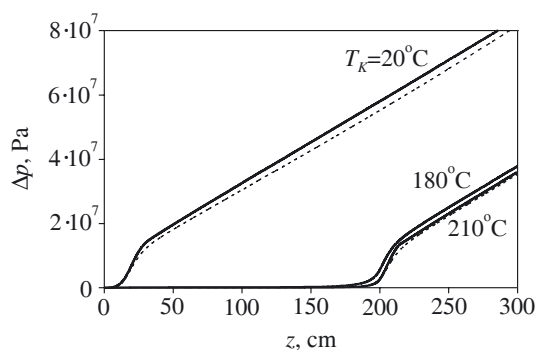
Fig. 13. Axial crystallinity degree profiles $[X(z)]$ for various chamber temperatures (T_K) in the range $20\text{--}210^\circ\text{C}$ and constant take-up velocity 4800 m/min . Dashed line — amorphous solutions, solid lines — crystallization solutions; $A = 500$

Przedstawione na rys. 13 obliczone profile stopnia krystaliczności $[X(z)]$ odnoszące się do wartości $V_L = 4800\text{ m/min}$ i $A = 500$ wskazują, że w procesach szybkiego przedzenia krystalizacja polimeru następuje w tak wysokiej temperaturze komory poniżej strefy grzania, w obszarze chłodzenia się strugi przed punktem odbioru. Końcowy stopień krystaliczności obliczony w przypadku procesu bez grzania strefowego wynosi 8% . Gdy $T_K = 180^\circ\text{C}$, krystaliczność końcowa jest nieznaczna (ok. 1%), ponieważ w tej temperaturze komory prędkość odbioru $V_L = 4800\text{ m/min}$ pokrywa się z prędkością maksymalną V_L^* . Wartości $T_K < 180^\circ\text{C}$ leżą w zakresie niedostępnym w warunkach tej prędkości odbioru włókien i wartości parametru $A = 500$, tzn. nie spełniają układu równań formowania. W temperaturze $T_K = 195^\circ\text{C}$ stopień krystaliczności jest wyższy, ale ze względu na bliskość V_L^* jeszcze nie maksymalny. Dopiero przyjęcie wartości $T_K = 210^\circ\text{C}$ prowadzi do maksymalnego stopnia krystaliczności i wystąpienia na profilu $T(z)$ wyraźnego pikę krystalizacji.

Przyjęcie mniejszej wartości parametru krystalizacji orientowanej — $A = 250$ — prowadzi do zwiększenia maksymalnej prędkości odbioru (por. rys. 4), co umożliwia rozwiązanie układu równań opisujących proces

z prędkością odbioru $V_L = 4800\text{ m/min}$ również w przypadku niższych wartości T_K . Obliczenia jeszcze raz wskazują na znaczenie parametru A w modelowaniu dynamicznej charakterystyki procesu i na konieczność przeprowadzenia systematycznych badań w celu doświadczalnego wyznaczenia jego zależności od temperatury komory.

Przesunięcie punktu maksymalnej szybkości rozciągania w procesie szybkiego przedzenia do punktu wyjścia z komory prowadzi do skrócenia drogi, po której włókno przebiega z prędkością odbioru V_L . Powoduje to silniejszy (o ponad 50%) spadek naprężenia w punkcie odbioru w porównaniu z procesem bez komory grzejnej ($T_K = 20^\circ\text{C}$). Rysunek 14 przedstawia profile naprężenia rozciągającego obliczone w przypadku prędkości $V_L = 4800\text{ m/min}$ i różnych wartości T_K w odniesieniu do rozwiązań amorficznych oraz rozwiązań z krystalizacją. Obliczenia przewidują więc, że zastosowanie komory grzejnej prowadzi do obniżenia profilu naprężenia rozciągającego $[\Delta p(z)]$ w strudze oraz naprężenia odbioru włókna do poziomu jak w procesie z konwencjonalną prędkością odbioru (por. rys. 9).



Rys. 14. Osiove profile naprężenia $[\Delta p(z)]$ w różnej temperaturze komory (T_K) w przypadku prędkości odbioru 4800 m/min . Linie przerywane — rozwiązania amorficzne, linie ciągłe — rozwiązania z krystalizacją; $A = 500$

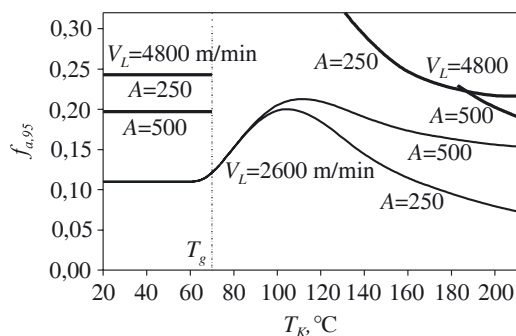
Fig. 14. Axial tensile stress profiles $[\Delta p(z)]$ for various chamber temperatures (T_K) and constant take-up velocity 4800 m/min . Dashed lines — amorphous solutions, solid lines — crystallization solutions; $A = 500$

Niewielkie w przypadku szybkiego przedzenia różnice pomiędzy profilami prędkości (rys. 10) i naprężenia (rys. 14) dotyczącymi rozwiązań amorficznych i z krystalizacją mogą wskazywać na możliwość przechodzenia pomiędzy tymi rozwiązaniami w bifurkacji. W zestawie włókien badanych w części doświadczalnej brak jednakże włókien amorficznych otrzymywanych w szybkim przedzeniu, co wskazuje na fakt, że w procesie rzeczywistym wybierane jest rozwiązanie z krystalizacją. Można więc sądzić, że w podobnych warunkach dynamicznych obu rozwiązań krystalizacja jest bardziej korzystna z powodów termodynamicznych.

PRZEWIDYWANA PRZEZ MODEL
I RZECZYWISTA STRUKTURA WŁÓKIEN

Obliczenia modelowe

W dyskusji przewidywań modelu dotyczących struktury odbieranych włókien w zakresie rozwiązań z bifurkacją bierze się pod uwagę rozwiązanie z krystalizacją. Naprężenie rozciągające w punkcie zestalenia się strugi kształtuje końcowy czynnik orientacji amorficznej otrzymywanych włókien. W obliczeniach modelowych wyznaczyliśmy naprężenie i czynnik orientacji amorficznej w punkcie, gdzie lokalna prędkość $V(z)$ osiąga 95 % prędkości odbioru V_L . Czynnik orientacji amorficznej w tym punkcie strugi ($f_{a,95}$) określaliśmy z równania elastoptyki (9) na podstawie naprężenia Δp . Wartość $f_{a,95}$ powinna korelować z czynnikiem orientacji amorficznej f_a odbieranych włókien i odzwierciedlać jego zależność od parametrów procesu. Taki wybór punktu na osi formowania w celu przeprowadzenia modelowej analizy wpływu warunków procesu na końcową orientację stosowany był również w innych pracach [10, 31, 32].



Rys. 15. Zależność wartości czynnika orientacji amorficznej ($f_{a,95}$) od temperatury komory (T_K), w odniesieniu do $V_L = 2600$ m/min albo 4800 m/min (linie pogrubione) oraz do $A = 250$ lub 500

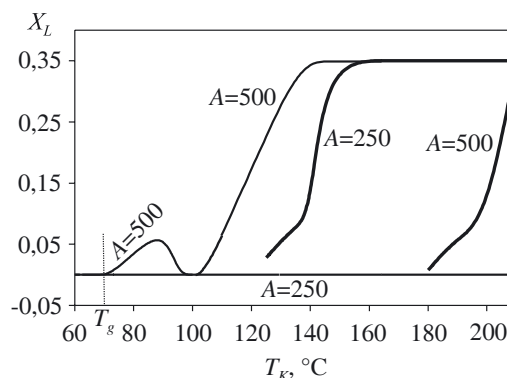
Fig. 15. Amorphous orientation factor ($f_{a,95}$) versus chamber temperature (T_K) computed for $V_L = 2600$ or 4800 m/min (thick lines) and for $A = 250$ or 500

Obliczone wartości czynnika orientacji $f_{a,95}$ w funkcji temperatury komory przedstawiono na rys. 15. Dla porównania, wyniki tych obliczeń otrzymywaliśmy w odniesieniu do dwóch wartości współczynnika krystalizacji orientowanej: $A = 250$ i $A = 500$. Charakter zależności rys. 15 jest w przypadku obu wartości parametru A bardzo podobny, ale zróżnicowany pod względem prędkości odbioru — konwencjonalnej i dużej.

W warunkach prędkości odbioru 2600 m/min czynnik orientacji amorficznej $f_{a,95}$ silnie rośnie ze wzrostem temperatury T_K w zakresie nieco powyżej T_g , a następnie w obszarze wyższych wartości T_K maleje. Gdy $V_L = 4800$ m/min, model przewiduje jedynie spadek $f_{a,95}$ ze

wzrostem T_K w dostępnym dla rozwiązania zakresie temperatury komory ($T_K > 130$ °C) wyznaczone wartości $f_{a,95}$ są większe niż w warunkach $V_L = 2600$ m/min. W zakresie niższej temperatury komory ($T_g < T_K < 130$ °C) prędkość odbioru $V_L = 4800$ m/min nie spełnia układu równań prędkienia w odniesieniu do obydwu wartości parametru A . Rozwiązanie z krystalizacją występuje w razie tej dużej prędkości odbioru także w obszarze $T_K < T_g$ dla A wynoszącego zarówno 250, jak i 500. Mniejsza wartość A prowadzi wówczas do wyższego stopnia orientacji amorficznej.

Końcowy stopień krystaliczności (X_L) włókien PET w zależności od temperatury komory obliczony w odniesieniu do parametru krystalizacji orientowanej $A = 250$ lub 500 przedstawia rys. 16 w przypadku obu badanych prędkości odbioru.



Rys. 16. Zależność końcowego stopnia krystaliczności (X_L) włókien PET od temperatury komory (T_K) w odniesieniu do prędkości odbioru 2600 i 4800 m/min (linie pogrubione) oraz do $A = 250$ lub 500

Fig. 16. Take-up crystallinity degree [X_L] of PET fibers versus chamber temperature (T_K) for $V_L = 2600$ or 4800 m/min (thick lines) and for $A = 250$ or 500

Dane zilustrowane rysunkiem 16 wskazują na znaczne zróżnicowanie X_L w zależności od wartości parametru A oraz na różny charakter zależności X_L w przypadku konwencjonalnej i dużej prędkości odbioru V_L w odniesieniu do różnych A .

W przypadku prędkości $V_L = 2600$ m/min i wartości parametru $A = 250$ przewidywane są włókna wyłącznie amorficzne w całym zakresie T_K , gdyż szybkość krystalizacji wynikająca z tej wartości A jest zbyt mała. Gdy założy się $A = 500$, co wnosi znacznie szybszą krystalizację orientowaną, model w obszarze $T_K > 135$ °C przewiduje włókna w pełni krystaliczne o $X_L = 0,35$. Gdy $T_K < 110$ °C, stopień krystaliczności jest niski ($X_L < 0,05$), z wahaniami wynikającymi ze złożoności procesu modelowania w tym zakresie temperatury i konkurencyjności rozmaitych efektów w warunkach zbliżania się do temperatury T_g . Na przykład, w temperaturze komory 100 °C kompensacja takich efektów prowadzi do przewidywanego końcowego stopnia krystaliczności $X_L \equiv 0$,

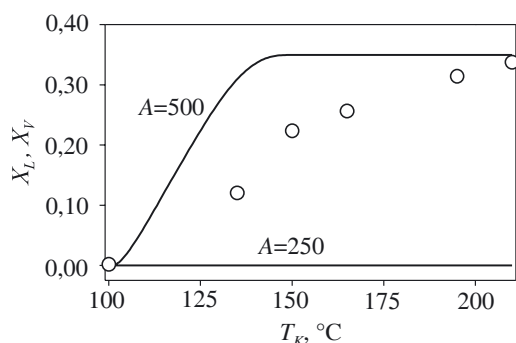
występuje więc tylko rozwiązanie amorficzne. Badanie przebiegu procesu z założeniem T_K w pobliżu punktu zeszklenia wymagałoby sformułowania modelu uwzględniającego specyfikę układu w obszarze temperatury bliskim T_g (lepkość polimeru, kinetyka krystalizacji).

W procesie szybkiego przedzenia ($V_L = 4800$ m/min) wpływ parametru A zmienia swój charakter. Znaczenia nabierają efekty reologiczne krystalizacji i ograniczenie dużej prędkości odbioru przez zjawisko zestalania się polimeru podczas krystalizacji orientowanej. Gdy $A = 500$ wymagane są wysokie wartości T_K pozwalające na takie zmniejszenie lepkości jakie pozwala na osiągnięcie zakładanej dużej prędkości odbioru. W przypadku mniejszej, wynoszącej 250 wartości parametru A , zakres temperatury T_K pozwalający na rozwiązanie układu równań formowania przesuwa się w kierunku temperatury niższej o ok. 50 °C. Ta mała wartość A , odpowiadająca powolniejszej krystalizacji orientowanej, nie wymaga bowiem tak silnego spadku lepkości w wyniku podwyższenia temperatury komory.

Prędkość odbioru z zakresu konwencjonalnego nie stwarza podobnych ograniczeń reologicznych i kinetycznych procesu. Wtedy końcowy stopień krystaliczności X_L w punkcie odbioru włókien jest wyższy w odniesieniu do większych wartości parametru A w całym zakresie T_K . Poznanie zależności parametru A od temperatury jest więc niezbędne również dla uzyskania poprawnych obliczeń modelowych dotyczących postępu krystalizacji na linii formowania oraz stopnia krystaliczności odbieranych włókien.

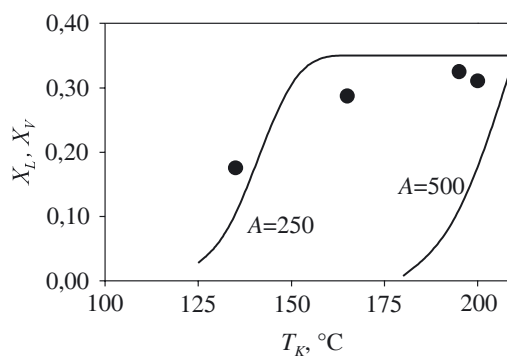
Porównanie z wynikami doświadczalnymi

Rysunki 17 i 18 przedstawiają wyniki doświadczalnych pomiarów stopnia krystaliczności (X_V) badanych



Rys. 17. Wpływ temperatury komory (T_K) na przewidywane przez model końcowe wartości stopnia krystaliczności (X_L) w przypadku $A = 250$ lub 500 (linie ciągłe) oraz na wyznaczone doświadczalnie stopnie krystaliczności badanych włókien (X_V — punkty); prędkość odbioru $V_L = 2600$ m/min

Fig. 17. Effects of chamber temperature (T_K) on take-up crystallinity degrees (X_L) predicted in the model for $A = 250$ or 500 (solid lines) and on experimentally determined crystallinity degrees (X_V) of the fibers investigated (points). Take-up velocity $V_L = 2600$ m/min



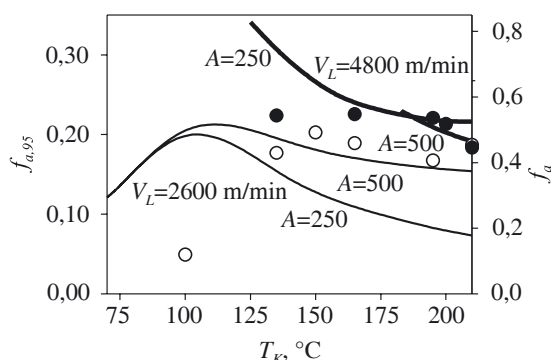
Rys. 18. Wpływ temperatury komory (T_K) na przewidywane przez model końcowe wartości stopnia krystaliczności (X_L) w przypadku $A = 250$ lub 500 (linie ciągłe) oraz na wyznaczone doświadczalnie stopnie krystaliczności badanych włókien (X_V — punkty); prędkość odbioru $V_L = 4800$ m/min

Fig. 18. Effects of chamber temperature (T_K) on take-up crystallinity degrees (X_L) predicted in the model for $A = 250$ or 500 (solid lines) and on experimentally determined crystallinity degrees (X_V) of the fibers investigated (points). Take-up velocity $V_L = 4800$ m/min

włókien PET oraz modelowych przewidywań końcowego stopnia krystaliczności (X_L) otrzymanych z rozwiązania układu równań formowania w warunkach konwencjonalnej i dużej prędkości odbioru. Z przedstawionych wyników można wnioskować, że ze wzrostem T_K powinna wzrastać również wartość parametru krystalizacji orientowanej A . W warunkach mniejszej prędkości odbioru ($V_L = 2600$ m/min) wysoki stopień krystaliczności badanych włókien występuje w temperaturze $T_K > 190$ °C i jest bliski wartości X_L przewidywanej w obliczeniach modelowych z założeniem $A = 500$ (rys. 17). W obszarze niższej temperatury T_K włókna wykazują mniejszą krystaliczność niż przewidywania modelu z założeniem $A = 500$ i są umiejscowione pomiędzy wartościami obliczonymi dla $A = 500$ i $A = 250$. W przypadku najniższych wartości T_K stopień krystaliczności X_V badanych włókien jest przesunięty w kierunku zerowej krystaliczności przewidzianej przez model dla $A = 250$.

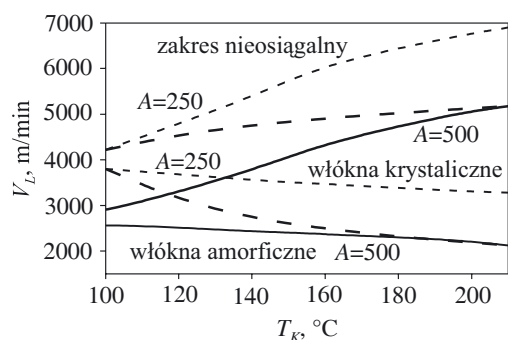
Podobny charakter zależności parametru A od temperatury T_K sugeruje przedstawione na rys. 18 porównanie modelowych wartości X_L z uzyskanymi doświadczalnie wartościami X_V włókien odbieranych z dużą prędkością odbioru ($V_L = 4800$ m/min). W przypadku najniższej zastosowanej temperatury komory ($T_K = 135$ °C) doświadczalna wartość X_V bliska jest przewidywanej przez model wartości X_L z założeniem $A = 250$, a w odniesieniu do temperatury najwyższej ($T_K = 210$ °C) — wartości X_L przewidywanej dla $A = 500$. Zatem wyniki te także sugerują wzrost parametru A z temperaturą.

Również jakościowe porównanie czynnika orientacji amorficznej f_a badanych włókien PET i obliczonego czynnika orientacji $f_{a,95}$ nasuwa podobne wnioski dotyczące zależności parametru krystalizacji orientowanej A od temperatury. Wartości f_a i $f_{a,95}$ nie można bezpośrednio



Rys. 19. Wpływ temperatury komory (T_K) na czynnik orientacji amorficznej (f_a) badanych włókien PET (punkty doświadczalne) oraz na wartość czynnika orientacji ($f_{a,95}$) obliczone dla $A = 250$ lub 500 . Prędkość odbioru: 2600 m/min — linie niepogrubione i punkty otwarte; 4800 m/min — linie pogrubione i punkty pełne

Fig. 19. Effects of chamber temperature (T_K) on amorphous orientation factor (f_a) of PET fibers tested (experimental points) and on the values of orientation factor ($f_{a,95}$) computed for $A = 250$ or 500 . Take-up velocities: 2600 m/min — thin lines and open points; 4800 m/min — thick lines and full points



Rys. 20. Hipotetyczny diagram warunków przędzenia w przestrzeni V_L — T_K z zależną od temperatury wartością parametru A sugerowaną na podstawie pomiarów doświadczalnych i obliczeń modelowych (pogrubione linie przerywane). Linie pozostałe — stałe wartości parametru A

Fig. 20. Hypothetical diagram of spinning conditions in V_L — T_K space with temperature dependent value of A parameter suggested on the base of experimental measurements and model computations (thick dashed lines). The other lines — constant values of A parameter

nio porównywać, gdyż dotyczą one orientacji amorficznej w różnych miejscach na osi formowania z , jednakże wzajemne rozmieszczenie na rys. 19 punktów doświadczalnych i krzywych otrzymanych z obliczeń modelowych sugeruje korelację, jeśli przyjąć wnioskowany powyżej wzrost współczynnika A z temperaturą. W obszarze wyższych wartości T_K punkty doświadczalne odnoszące się do obu prędkości odbioru układają się wzdłuż krzywych obliczonych dla $A = 500$, z nieco większą orientacją amorficzną w przypadku szybkiego przędzenia. Badane czynniki orientacji amorficznej włókien

otrzymanych w przedziale niższych wartości temperatury komory są, niezależnie od V_L , przesunięte w kierunku krzywych odnoszących się do $A = 250$. Wnioskowanie to ma oczywiście charakter jakościowy, a wyznaczenie ściślejszych zależności parametru A od temperatury komory wymaga przeprowadzenia oddzielnych, systematycznych badań doświadczalnych i rozważań teoretycznych.

Uzależnienie parametru krystalizacji orientowanej A od temperatury powinno prowadzić do modyfikacji przedstawionych na rys. 4 zależności dotyczących zakresu wartości T_K i V_L , gdzie przewidywane jest otrzymywanie włókien amorficznych lub krystalicznych oraz zakresu warunków niedostępnych dla rozwiązania układu równań. Rysunek 20 ilustruje hipotetyczną modyfikację tego diagramu jeśli przyjąć wzrost parametru A ze wzrostem temperatury, sugerowany przez otrzymane wyniki. Taka modyfikacja prowadzi, w przypadku procesów z prędkością konwencjonalną, do ograniczenia krystalizacji podczas procesu prowadzonego w warunkach niskich wartości T_K , a w przypadku szybkiego przędzenia — do poszerzenia przedziału dopuszczalnej temperatury komory w kierunku niższych wartości T_K .

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Wyniki obliczeń modelowych odnoszące się do przędzenia włókien PET ze stanu stopionego są jakościowo zgodne z wnioskami otrzymanymi z badań struktury opisanymi w Cz. I [9] i pozwalają na wnioskowanie na temat dynamicznej charakterystyki tego procesu.

Przeprowadzone przez nas obliczenia wskazują, że grzanie strefowe z zastosowaniem temperatury przekraczającej T_g polimeru prowadzi do wystąpienia bifurkacji rozwiązania układu równań formowania i pojawienia się rozwiązania z krystalizacją w obszarze konwencjonalnych wartości prędkości odbioru. W zakresie szybkiego przędzenia, gdzie krystalizacja formowanej strugi i towarzysząca jej bifurkacja mają miejsce także w procesach bez grzania strefowego, następuje silna modyfikacja profili dynamicznych i znaczne zmniejszenie maksymalnej prędkości odbioru, w szczególności w odniesieniu do temperatury strefy grzania przekraczającej T_g o 30 — 40 °C.

Obliczenia odnoszące się do procesów prowadzonych z różną prędkością odbioru (z różnymi siłami początkowymi) wskazują, że występuje zakres dużych szybkości formowania niedostępny dla procesu przebiegającego z wydatkiem masy zarówno stałym, jak i proporcjonalnym do prędkości odbioru, a prowadzącego do otrzymywania włókien jednakowej grubości. Zakres ten przesuwają do większych wartości prędkości w wyższej temperaturze strefy grzania.

Obliczenia wskazują też, że grzanie strefowe silnie zmienia osiowy profil prędkości i przesuwają maksimum szybkości rozciągania strugi z obszaru przy filierce do

wnętrza komory grzejnej. Konsekwencją tego jest osiągnięcie przez formowaną strugę poziomu prędkości odbioru w miejscu położonym dużo bliżej punktu odbioru, co znacznie zmniejsza naprężenie odbioru w wyniku mniejszego oporu powietrza.

Profile dynamiczne rozwiązania z krystalizacją i amorficznego w bifurkacji różnią się znacznie między sobą w obszarze niewielkiej prędkości odbioru a są sobie bliskie w przypadku szybkiego przędzenia. Różnice w profilach rozwiązania z krystalizacją i bez mogą być źródłem rozmaitej stabilności procesów z zastosowaniem grzania strefowego w zakresie szybkiego przędzenia i przędzenia z szybkością konwencjonalną.

Krystalizacja strugi, wywołana szybką krystalizacją orientowaną pod wpływem odpowiednio dużego naprężenia rozciągającego, jest przewidywana przez model na bardzo krótkim odcinku osi procesu i skorelowana z silnym wzrostem naprężenia rozciągającego oraz osiągnięciem poziomu prędkości odbioru. Wzrost naprężenia na odcinku krystalizacji wynika z założonego w modelu silnego zwiększania się lepkości wraz z krystalicznością polimeru.

Szybka krystalizacja orientowana prowadzi też do wystąpienia wyraźnego piksu krystalizacji na obliczanych osiowych profilach temperatury. Profile te wskazują, że w wyniku grzania strefowego następuje powrót polimeru ponownie do zakresu temperatury krystalizacji, ale w warunkach większego naprężenia rozciągającego, co pozwala na krystalizację podczas procesu z niewielką prędkością odbioru. Obliczone profile temperatury wskazują też, że zestalenie się strugi, odpowiadające ustaleniu się prędkości na poziomie prędkości odbioru, następuje w wyniku krystalizacji w temperaturze przekraczającej T_g .

Korelacja orientacji amorficznej obliczonej w pobliżu punktu zestalenia się strugi z uzyskanymi doświadczalnie wartościami czynnika orientacji amorficznej badanych włókien PET wykazuje, że orientacja amorficzna odbieranych włókien jest ukształtowana przez naprężenie rozciągające w punkcie zestalenia.

Występujący w modelu parametr krystalizacji orientowanej A w sposób istotny wpływa na przewidywania dynamicznej charakterystyki procesu i na końcową strukturę włókien. Porównanie stopnia krystaliczności oraz orientacji amorficznej otrzymywanych włókien z przewidywaniami modelowymi wskazuje, że parametr A zależy od temperatury polimeru. W badanym zakresie temperatury strefy grzania, umiejscowionym pomiędzy T_g i temperaturą maksymalnej szybkości krystalizacji, wartość A powinna wzrastać ze wzrostem temperatury. Doświadczalne wyznaczenie zależności parametru A od temperatury miałyby duże znaczenie dla zbudowania pełnego modelu opisującego procesy formowania włó-

kien ze stopionego polimeru krystalizującego i powinno stać się przedmiotem odrębnych systematycznych badań.

LITERATURA

1. Pat. brytyjski 903 427 (1962).
2. Pat. japoński 701 952 (1970).
3. Pat. brytyjski 1 487 843 (1980).
4. Pat. USA 4 909 976 (1990).
5. Cuculo J. A., Tucker P. A., Chen G. Y., Lin C. Y., Denton J.: *Int. Polym. Proc.* 1989, **4**, 85.
6. Cuculo J. A., Tucker P. A., Chen G. Y.: *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.* 1991, **47**, 223.
7. Lin C. Y., Tucker P. A., Cuculo J. A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1992, **46**, 531.
8. Hayashi S., Katsuya T., Ishihara H., Yasuda H.: *Sen-I Gakkaishi* 1992, **48**, 541.
9. Blim A., Ołdak E., Wasiak A., Jarecki L.: *Polimery* 2005, **50**, 48.
10. Jarecki L., Ziabicki A., Blim A.: *Comput. Theoret. Polym. Sci.* 2000, **10**, 63.
11. Ziabicki A.: „Fundamentals of Fibre Formation”, Wiley, London 1976.
12. Ziabicki A., Jarecki L., Wasiak A.: *Comput. Theoret. Polym. Sci.* 1998, **8**, 143.
13. Ziabicki A., Jarecki L.: *Polimery* 1998, **43**, 293.
14. Jarecki L., Ziabicki A.: *Polimery* 2004, **49**, 101.
15. Ziabicki A., Jarecki L.: w pracy zbiorowej „High-Speed Fiber Spinning” (red. Ziabicki A., Kawai H.), Wiley, New York 1985, str. 225.
16. Jarecki L.: *Polimery* 2001, **46**, 335.
17. Jarecki L.: *Polimery* 2001, **46**, 420.
18. Kase S.: w [15], str. 67.
19. Ziabicki A.: *Colloid Polym. Sci.* 1974, **207**, 252.
20. Wasiak A.: Prace IPPT 39/1973.
21. Alfonso G. C., Verdone M. P., Wasiak A.: *Polymer* 1978, **19**, 711.
22. Ziabicki A.: *Polimery* 1967, **12**, 405.
23. Ziabicki A., Jarecki L.: *Colloid Polym. Sci.* 1986, **264**, 343.
24. Ziabicki A.: *Non-Newtonian Fluid Mech.* 1988, **30**, 157.
25. Matsui M.: *Trans. Soc. Rheol.* 1976, **20**, 465.
26. Gould J., Smith F. S.: *J. Text. Inst.* 1980, **38**, 71.
27. Kase S., Matsuo T.: *J. Polym. Sci.* 1965, **A3**, 2541.
28. Kase S., Matsuo T.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1967, **11**, 251.
29. Glicksman L. R.: *Glass Technol.* 1968, **9**, 131.
30. Bragato G., Gianotti G.: *Eur. Polym. J.* 1983, **19**, 803.
31. Yasuda H., Sugiyama H., Yanagawa H.: *Sen-I Gakkaishi* 1979, **35**, T370.
32. Hayashi S., Katsuya T., Ishihara H., Yasuda H.: *Sen-I Gakkaishi* 1992, **48**, 541.

Otrzymano 10 VII 2006 r.